

● EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 02208333
PUBLICATION DATE : 17-08-90

APPLICATION DATE : 08-02-89
APPLICATION NUMBER : 01027691

APPLICANT : TONEN CORP;

INVENTOR : SAWADA SHUICHI;

INT.CL. : C08J 9/36 // C08L 23:00

TITLE : POROUS HYDROPHILIC POLYOLEFIN FILM AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PURPOSE: To impart hydrophilicity of excellent durability to a porous polyolefin film by selectively plasma-treating the surface part of the film to render it active and hydrophilic and treating the surfaces of the throughpores of the film with a hydrophilic agent.

CONSTITUTION: The surface part of a porous polyolefin film of a thickness of 1-25 μ m (desirably a high-MW polyethylene of an Mw of 1×10^6 - 15×10^6 and desirably of a throughpore diameter of 0.001-0.5 μ m) is plasma-treated in the presence of an oxygen-containing active gas or an inert gas such as nitrogen or argon to form an active layer of a wetting index ≥ 54 dyn/cm on the film. The plasma treatment is performed under conditions including a pressure of 10^{-2} - 10^1 Torr, a microwave power of 0.1-1kW, a treatment time of 1-100sec and their product of 2-40, desirably 4-20 in the case of an active gas, or a microwave power of 0.5-5kW, a treatment time of 10-1000sec and their product of 200-1000, desirably 250-800 in the case of an inert gas. The throughpores of this treated film are wetted with a hydrophilic organic solvent or treated with a surfactant solution to convert the film into a porous hydrophilic polyolefin film.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 平2-208333

⑫ Int. Cl.

C 08 J 9/36
C 08 L 23/00

識別記号

CES

官内整理番号

8517-4F

⑬ 公開 平成2年(1990)8月17日

審査請求 未請求 請求項の数 3 条

⑭ 発明の名称 親水性ポリオレフィン多孔膜及びその製造方法

⑮ 特願 27691

⑯ 2月 1989 2月 8日

発明者 河野 公一	埼玉県朝霞市三原3丁目29番10-404号
発明者 堀本 健吉	神奈川県横浜市瀬谷区阿久和町3700番地61
発明者 潤田 耕太郎	神奈川県横浜市南区永田北3丁目8番5-201号
発明者 沢田 修一	埼玉県入間郡大井町鶴ヶ岡3丁目19番74-205
発明人 東燃株式会社	東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
代理人 斎藤 岳明	外3名

PTO 2003-1418
S.T.I.C. Translations Branch

明細書

⑰ 発明の名称

親水性ポリオレフィン多孔膜及びその製造方法

⑱ 請求項

1. 混合した0.5 μm のポリオレフィン多孔膜の表層部分としてアセトスマ処理によるぬれ指数が 5~4 dynes/cm 以上の活性化層を有し、かつ該多孔膜の貫通孔表面に親水性有機溶剤もしくはその水溶液、または界面活性剤を有しておる親水性ポリオレフィン多孔膜。
2. 混合した0.5 μm のポリオレフィン多孔膜を、活性剤の存在下に、A(マイクロ改変力) × B(1.3W) 及び(1)の処理時間を $t = 1 \sim 10$ 秒としつつその積が $(A \times B) = 2 \sim 4$ となるように表層部分をアセトスマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤脱脂處理するか、有機溶剤脱脂處理後には水置換するか、または界面活性剤で處理することを特徴とする親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法。

本発明は、親水性ポリオレフィン多孔膜を、不活性気体の存在下に、活性剤の存在下に(1.3W)活性剤を有する活性剤脱脂を、(2)の(1)と(2)を繰り返しつつその積が(A)と(B)となるように表層部分をアセトスマ処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤で脱脂處理するか、有機溶剤脱脂處理後には水置換するか、または界面活性剤で處理することを特徴とする親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法。

⑲ 発明の詳細な説明

〔薬業上の利用分野〕

本発明は、特に性質に優れる親水性多孔膜、すなはち親水性ポリオレフィン多孔膜等の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

オレフィンの多孔膜は、機械的強度や耐薬品性に優れておるため、各種の分野でその適用が急速に広がりつつある。しかし、オレフィンからなる多孔膜は、親水性多孔膜の

水處理等に使用する場合には、親水化の妨害が必要である。

近年、ポリオレフィン多孔膜の親水化法としては、(1)水と相溶性の良好なアクリル等の有機溶剂によつて表面活性剤を粗略処理した後、有機溶剤を水で置換する方法、(2)界面活性剤を含む親水性物質を多孔膜の表面に吸着させる方法、(3)親水性モノマーを多孔膜に保持させた状態で放射線照射する方法、あるいは多孔膜に放射線を照射した後、親水性モノマーに接触させる方法(特開昭52-1-9-565号公報、特開昭52-1-1-6-64号公報、特開昭62-1-6-3773号公報)等が知られている。

しかしながら、(1)の有機溶剤浸潤・水置換方法は、膜の微細孔内の水が一旦抜けるとその隙は親水性に戻り通水性が低下するため常に水をもしておかなければならぬ、または度々親水化処理が必要である。また、(2)の物理的吸着方法は、長期間におきつて使用すると親水性物質が離脱するた

(3)

め水溶性有機溶剤浸潤あるいはその後の水置換または界面活性剤溶液等の親水化処理剤による処理とを組合せることにより、本発明の目的を達成することを見出しこの発明を完成した。

すなわち、本発明の親水性ポリオレフィン多孔膜は、厚さ1~2.5μmのポリオレフィン多孔膜の表面部分として、アクリル処理によるぬれ指数が5.4 dyne/cm以上の活性化層を有し、かつ該多孔膜の貫通孔表面に、親水性有機溶剤もしくはその水溶液、水または界面活性剤を有してなることを特徴とする。

また、この親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法は、(1)厚さ1~2.5μmのポリオレフィン多孔膜を、活性気体の存在下に、(A)マイクロ波出力0.5~5.0kW及び(1)の処理時間を、1~1.5秒としつつその積が(A)×(B)=0.5~1.5となるよう表面部分をアクリル処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤表面処理するか、有機溶剤表面処理後に水置換するか、または界面活性剤で処理することを特徴とするものである。

(4)

め必ずしも水溶性親水性方法ではなく、また(2)の膜表面の化学的変性方法は、(1)を除いた上重合に必要な放射線照射による吸着性モノマーに伴なう機械的強度の低下、またそれより伴なうモノマーの重合による強度の変化するための物質分離能に変化をきたし不耐荷重をもつて耐荷重性の消失、さらには水中での膜の溶解を観察により孔径の変化に伴なう物理的強度の問題が残されている。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、ポリオレフィン多孔膜の機械的強度、耐荷重性、分離性能を損なうことなく、耐久性に優れる親水性を付与したポリオレフィン多孔膜及びその製造方法の提供を目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者名は、上記のように親水性に優れる親水性ポリオレフィン多孔膜について各種の検討を行つた結果、ポリオレフィン多孔膜の表面部分のみを選択的にアクリル処理して活性化して親水化する処理方法は、膜の貫通孔表面を、

4

前記の親水性ポリオレフィン多孔膜の製造方法において、ポリオレフィン多孔膜を、不活性気体の存在下に(A)マイクロ波出力0.5~5.0kW及び(1)その処理時間を、1~1.5秒としつつその積が(A)×(B)=0.5~1.5となるよう表面部分をアクリル処理し、該処理膜の貫通孔表面を有機溶剤表面処理するか、有機溶剤表面処理後に水置換するか、または界面活性剤で処理することを特徴とするものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いるポリオレフィン多孔膜は、エチレン、プロピレン、1-オクタノン、1-メチルエチレン、ベニチオ、1-ヘキセング等を組合した結晶性の単純重合体または共重合体からなるもののがあげられる。これらのうち、エチレンを主体とする収量平均分子量が1×10⁴~1×10⁵、特に1×10⁴~1.5×10⁴の範囲の超凡分子量ポリエチレンからなるものが、音速性率の高強度、かつ強度を貫通孔を有し空孔率が左右する多孔膜を成形するうえから好ましい。

5

ポリオレフィン多孔膜は、熱元は膜の上を走る方法で施されることができる。

熱元はガスオーライナム、ヘリウム重量を、ガラス不活性ガスの重量を不揮発性の溶媒中に加熱溶解して溶解を調節する。次に、このガラスオーライナム溶液を導管通路されたダイスからシート状に押出し、あるいは支持体上に沈着し、水浴、空気浴または溶剂等でゲル化程度以下、好ましくは、50~200℃の温度に保てても10℃以下の速度で冷却してゲル状シートを形成する。ゲル状シートの厚さは、通常2~5mm程度に成形する。

次に、このゲル状シートを、強化メチレンの上を用いて活性化溶媒に浸漬し溶媒を抽出して延伸する方法、圧縮する方法、加热する方法またはこれらの組合せによる方法等により脱溶媒処理する。ゲル状シート中の溶媒の除去量は、含まれる溶媒に対して50~100%重量まで、ゲル状シート中に含まれるポリオレフィンが、1~5%の重量を、特に、1~2%の重量とする上に

(2)

は、膜の厚さ方向において表面部分（表裏）のみを選択的に活性化処理、処理層（未処理層）を処理層として親水化するためには1~2.5μmの範囲であることが必要である。膜厚が1μm未満では、活性化処理（一次処理ともいいう）によって膜の破壊強度が著しく低下し各種水処理用途の適用に耐えられない。一方2.5μmを越える場合は、一次処理において膜表面の親水性は得られるものの、活性化処理は不十分であり後の脱溶媒表面を親水化剤により親水化処理を行つた後の通常において、長期使用における浸潤性能が保たず通水性が徐々に低下する。

また、ポリオレフィン多孔膜の貫通孔径は、1.0~1.5μmの範囲のものが好ましい。ポリオレフィン多孔膜の貫通孔径が極度に大きい場合は、該ガラスマ処理において貫通孔へのアラスマの進入頻度が高くなり、貫通孔内完全層にわかつてガラスマ処理されるために膜の厚さにおいて、表裏の表面部分のみを選択的に活性化処理することが難かしくなる。一方、貫

(9)

に脱溶媒処理するところが在溶媒で活性化するより好ましい。

脱溶媒処理したゲル状シートは、熱元はガス重量のオーライナム、ヘリウム等、これらのガスの組合せによれば固定の延伸率で延伸する。延伸速度は、ポリオーライナムを用いた上で、好ましくは延伸初期段階から、融点までの範囲である。又、延伸倍率は、1.5~2.0倍に保くとも、但以上、好ましくは2.0~2.5倍、面積率で1.5倍以上、好ましくは2.0~2.5倍が適切性、高強度及乎強度を實現する多孔膜の膜を得るに好ましい。

得られた延伸成形物は、基礎強度を保ちて複数する溶媒を、重量を大保てて又また脱溶媒法の方法、溶剤を用いて熱処理する。

そのような、ポリオレフィン多孔膜の製造方法は、例えば特開昭6-112475を参照し、特開昭6-112476を参考して脱溶媒処理を行っているものである。

本発明におけるポリオレフィン多孔膜の貫通孔径が極度に小さい場合は、脱溶媒処理においても1atm程度の低圧下では透水強度が不十分となるを好ましくない。

本願発明におけるポリオレフィン多孔膜のガラスマ処理による一次処理は、温度を300℃、ヘリウム吹出流量で、活性化ガス、ヘリウム吹出量をはこれまでの窒素、空気、アルゴン、ヘリウム等を組合してガスを吹出し活性化処理を行なう。または窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスの存在下に、前記のポリオレフィン多孔膜を接触させて行う。なお、不活性気体の組合せの処理した膜は、処理後に脱溶媒処理を行つてより活性化することができる。

処理条件は、圧力が0.02~0.5atm、(1)活性気体の存在下では、ガラスマ吹出量が1~10L/min及び脱溶媒時間、(2)活性ガスの種類、(3)圧力2~4atm、好ましくは4~10atmの範囲であり。また、(4)不活性気体の存在下では、ガラスマ吹出量が1~5L/min及び脱溶媒時間、(5)1~5~10秒の間がAとBは2~10~100

(10)

好ましくは2.5×10⁻³～8×10⁻³の範囲で行う。処理条件のA、Bが上記の範囲に満たない場合は、複数層の複数層の表面活性剤の濃度が2.5×10⁻³ dynes/cm²以上となる場合、表面活性剤の親水化が不十分である。一方、上記処理を続ける場合は、次の親水化処理剤での細孔充満度の親水化を行なうことで通水性を得るだけの親水化ができるが、親水性処理剤の低度の水洗操作が過度を超過して細孔の孔隙の拡大による物質分離性が低下するという問題が生じる。

本発明のアラスマ処理によりガラスケイシン多孔膜の表面活性剤のみが活性化していることは、アラスマ処理後の膜の断面を、硝酸銀アントラキノンブルーEとの反応を用いて顕微鏡で観察することによつて確認することができる。これは、該アラスマ処理によるガラスケイシン多孔膜に生成するアミノ基やカルボキシル基とアントラキノンブルーEとの反応を利用して顕微鏡で検出されるものである。該アラスマ処理によ

(14)

ればられる。これらの有機溶剤は、単一または複数以上の混合物、さらには水溶液で用ひてもよい。上記の有機溶剤のうちで、水と相溶性のよいメチルアルコール、エチルアルコール、セチレンジエチル、グリセリン等のアルコール類が好ましく、特にエチレングリコール・イソプロピルアルコールの混合を用いて有機溶剤の活性化を有効に利用する。

3) 界面活性剤吸着法としては、界面活性剤の溶解または混合液に膜を浸漬するか、あるいはこれらの液を膜に噴霧する方法が用いられる。界面活性剤としては、カルガム酸塩、スルコニ酸塩、硫酸エカルボン酸、リン酸エカルボン酸、アオスクオノ酸塩等の陰イオン性界面活性剤、カミン塩、第4級アンモニウム塩、アオスクオニウム塩、スルフオニウム塩等の陽イオン性界面活性剤、N,N-ジメチルエカルボン酸、カルガムキシメチルアンモニウムイオン、N,N-ジアルキルアミノカルキシルカルボン酸等のように分子中に陰イオンと陽イオンとをも有する複イオン性界面活性剤、脂肪酸モノグ

(15)

リ、油酸アリスチル酸等の複数の脂肪酸、本発明の範囲に満たない場合は、複数のアミノカルボン酸の複数層の表面活性剤の親水化による親水化が不十分である。一方、上記処理を続ける場合は、複数のアミノカルボン酸の複数層の表面活性剤の親水化による親水化が不十分である。

次に、アラスマ処理を施したガラスケイシン多孔膜は、その細孔表面を、親水性処理剤として、アントラキノンブルーEとの反応で活性化する方法、すなはち有機溶剤を用いて水溶性活性剤を用いて親水化処理の方法を用いて、

上記の3)親水性有機溶剤として、水と相溶性による処理法、3)有機溶剤吸着法によつては、該溶剤の有機溶剤を膜内の細孔に含めさせておくか、または直接させた後、該溶剤を膜を水で複数回洗浄する方法があげられる。有機溶剤としては、アルコール類、ケトノ類、カルボン酸類、エーテル類、有機酸類、アミノ酸類等が

(16)

リセランエステル、脂肪酸、カルボン酸、アミノカルボン酸、脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸、脂肪エステル、脂肪酸アルカリカルボン酸、アントラキノングリコール・縮合物等の界面活性剤等をあげることができます。また、これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。界面活性剤の濃度は、好ましくは本実験条件にて、より好ましくは、重量%以下である。またはアルコール類等に溶解する、溶解性する、この際、溶解性無機塩を併用してもよい。

上記の3)親水性有機溶剤として、水と相溶性の処理、3)有機溶剤吸着法によつては、表面活性剤吸着法は、前記のアラスマ処理によるアントラキノンブルーEの複数層の表面活性剤の親水化によって、膜の親水性表面を親水化して、親水化することができる。

以上に、本発明を実施例で詳細に説明するを終り、実施例における実験方法は次の通りである。

(1) せん断力測定装置：ASTM D-632

(17)

2.2.2. The 3D CTDI Reconstruction

觀其行文，深可嘉之。透過寒瘦

機を駆使してヨーロッパに組み込み、多額の利子を支払うことを容積化して通じては、現地化戦略を実行し、当面まで本拠地を拡張する方針、そして一部の本拠地をかけて本拠地の競争力を強化して、

4. 視力：紙牌換「1」，因為是以前三種處理，所以之換牌速度

親本が熟雌 一次あるいは二次処理、腰を半幅半身で一歩で組み込み、基部の充分な伸展を怠り、太さの一致の水注をかけたままで腰の筋肉量を生産する事無し。

空气接触消毒法之效果研究

親水化處理、一次及び二次処理、漆の膜を中心とする層に、充氮ポンプを用いて、時間空気接触させた後、半膜モリユードに組み込み、蒸溜水で充分に洗浄した後、 100°C に水浴をかけたときの拒液の透過量を測定して実験を終る。

(45)

四 算 术

参考例 1

重量平均分子量 (M_w) が 2.8 × 10⁶ のポリエチレン 4.0 重量部と流動パラオイシン (6.4 est / 4.0) 9.6 重量部との混合液 + 0.3 重量部の、2-エトキシ-セーブチル-1-クレゾール (P.H.7.0) - 商品名 - 住友化学工業社製) 0.125 重量部をテトラキス [メチレン-3-(4-エトキシ-セーブチル-4-ヒドロキシフェニル)] プロピオネート (メタノ (7-イソガノウクスイド) 1.6 重量部 - 商品名 - キバガイギ - 社製) 0.25 重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を機械付のオートクレーブに充填し、200°C で 90 分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金皿に充填し、15℃で乾燥して厚さ4mmのゲル状シートを成形した。

このケモ状シートを増化メチレン 25.0 g 中
に 6.0 g 仲間母液を加え、平滑板にはり付けを状
態で増化メチレンを蒸発乾燥し、液相クロマト

• 二五七 •

中止する場合、
中止する場合、

二、不适当的外型设计的改善

アンチラキシングターは苦味を有する原薬を含有する薬物で、アセチルコリニンの多孔膜を被覆5分間煮沸した後、界面活性剤を含むまで乾燥した。得られたアンチラキシングター多孔膜を光学顕微鏡下で観察すると、多孔膜の表面は複数の凹凸部分で構成される複雑な表面構造を示す。

ン含有量が8.5%重量もの原液を生成する。

得られた直交シートをタフロジカル、
軸延伸膜にセットして、温度110度、延伸
度3.0倍/分で、 1.5×1.5 倍に同時に延伸
を行つた。得られた延伸膜を塩化メチルで
溶解して残留する流動パラフィンを抽出除去、乾燥
して、ここで熟セッティング、昇温する。
超高分子量ポリエチレン多孔膜を得る。
得られたポリエチレン多孔膜の特性を
示した。

参考图 2-5

得られたボリューメトリ多孔隙の特性を基に成した。

(7)

表 1

試験例 No.	形状 (■)	原液中の流動 パラフィン含 の厚さ (mm)	延伸 倍率 (倍)	延伸 温度 (°C)	引張強度 (kg)	延伸 厚 (μm)	1.5 mm 幅 (kg)	条件			
								引 張 強 度 (kg)	延 伸 率 (%)	屈 曲 強 度 (kg)	屈 曲 率 (μm)
1	4	8.50	1.0×1.0	115	4	1.68	60.2	3.3	0	8.64	24
2	1	8.53	1.0×1.0	115	0.7	0.25	0.02	3.4	0	3.280	27
3	6	8.50	5×5	115	2.8	5.7	1.12	3.4	0	3.89	25
4	6	8.50	7×7	115	1.2	5.1	0.02	3.4	0	7.80	25
5	10	8.50	7×7	122	1.6	5.4	0.02	3.5	0	4.30	26

(19)

実施例 1

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、ヘキサンで洗浄的処理、マイクロ波アラスマ処理装置

実施例 1 (TMF-2030) にて、時間 1 時間、出力 1300W、空気露点以下である状態処理した。この膜の漏過速度、めれ指数、透水速度及び分画分子量を表-2 に示した。また、処理膜断面のアントラキノンブルー BWR の水溶液による染着では、膜断面の表層部分に発色が見られた。

次いで、この膜をエチルアルコール 5.0 重量% の溶液に浸漬した後水洗した。この膜の透水速度及び分画分子量を表-2 に併記した。

また、この膜を水洗で空気で接触させ後の透水速度及び分画分子量を表-2 に併記した。

実施例 1-4、比較例 1-4

実施例 1-4において、マイクロ波アラスマ処理を表-2 に示す条件で行つた以外は実施例 1 と同様に処理を行つた。各処理膜断面のアントラキノンブルー BWR の水溶液による染着は、実

施例 2-4 では膜断面の表層部分に発色が見られたが、比較例 1-4 では表層部分に発色が見られず、比較例 1-4 では確実に表層に発色が見られた。

得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 1-4において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、アントラキノンブルー BWR の水溶液による染着では、膜断面の表層部分に発色が見られた。

比較例 5

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、実施例 1 と同様にマイクロ波アラスマ処理を行つた後、オゾン多孔膜を構成し、1.0-1.5W の水洗で破膜した。

比較例 6

参考例 1 のガリエチレン多孔膜を、実施例 1

21

と同様にして処理を行つた。得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 6、7

参考例 4 (実施例 6 の場合) 及び参考例 5

「実施例 7 の場合」のガリエチレン多孔膜を用い、マイクロ波アラスマ処理を表-2 に示す条件で行つた以外は、実施例 1 と同様に処理を行つた。処理膜断面のアントラキノンブルー BWR の水溶液による染着は、膜断面の表層部分に発色が見られた。

得られた膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 8

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、エチルアルコール 5.0 重量% の水溶液に浸漬した後に水洗しないで用いた以外は、実施例 1 と同様にして透水速度及び分画分子量を求めた。膜の特性を表-2 に併記した。

実施例 9

実施例 1において、マイクロ波アラスマ処理を行つた膜を、純エチルアルコール中に浸漬し

を後に水洗しないで用いた以外は、実施例 1 と同様にして透水速度及び分画分子量を用いた膜の特性を表-2 に併記した。

22

(22)

23

◎ 有機の多孔質

本発明のガラスオルガニクル多孔質は、アクリル酸性樹脂は、他の表面及表面の表面の表面用のみを直接的に活性化する一次処理によりされ複数の孔を有する。以上を示す親水性を有する。さらに、その他の細孔表面を水溶性有機溶剤または表面活性剤により親水化する二次処理により複数の孔を有する。この膜の透水性は、複数の孔表面の調節的親水化により、複数の細孔表面の複数孔表面を付与または付与した界層活性剤が、溶液中の溶解においても容易に離脱されず離脱されないため、耐久性にも優れた透水性を有する。

また、膜の表面部分の選択的親水化は、膜の機械的強度を低下させることなく、さらに膜の表面において高度に整備を施して貫通孔の充満が可能で、物質分離性能が既存の方法と同等である。

以上、本発明のガラスオルガニクル多孔質は、強度、透水性などの多くの耐久性及物質離性能が優れ

たものである。すなはち、各種の物質の分離が可能である。

代号	内 容
代号A	長 短 均 一
代号B	安 耐 的 性
代号C	耐 久 性

HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

[Shinsuisei Poriorefin Takomaku Oyobi Sono Seizo Hoho]
Tomokazu Kawano, Kenkichi Okamoto,
Kotaro Takita, and Shuichi Sawada

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. January, 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan
Document No. : 2-208333
Document type : Kokai
Language : Japanese
Inventors : Tomokazu Kawano, Kenkichi Okamoto,
Kotaro Takita, and Shuichi Sawada
Applicant : Tonen Corporation
IPC : C 08 J 9/36
// C 08 L 23:00
Application date : February 8, 1989
Publication date : August 17, 1990
Foreign Language Title : Shinsuisei Poricrefin Takomaku
Oyobi Sono Seizo Hoho
English Title : HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

1. Title of the Invention: HYDROPHILIC POLYOLEFIN POROUS FILM
AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

2. Claims

1. A hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that an activated layer with a wetting index of 54 dyne/cm or more of a plasma treatment is provided as a surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm ; and a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, water, or surfactant are provided to the surfaces of through holes of said porous film.

2. A method for manufacturing a hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that the surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an active gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.1-1 KW, (B) a treatment time of 1-100 sec, and its product (A) \times (B) of 2-40; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

* Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

3. A method for manufacturing a hydrophilic polyolefin porous film, characterized by the fact that the surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an inert gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.5-5 KW, (B) a treatment time of 10-1,000 sec, and its product (A) \times (B) of 200-1,000; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

3. Detailed explanation of the invention

(Industrial application field)

The present invention pertains to a hydrophilic polyolefin porous film with excellent durability to which a hydrophilicity is given, and its manufacturing method.

(Prior art)

Since the polyolefin porous film has excellent mechanical properties and chemical resistance, its application is rapidly broadened in various kinds of fields. However, since the porous film composed of polyolefin is hydrophobic, if it is used in water treatment, etc., a hydrophilic treatment is required. /2

As conventional hydrophilic methods of the polyolefin porous film, (1) a method that wet-treats pores of the film with an organic solvent such as alcohol with good compatibility with water and substitutes the organic solvent by water, (2) a method that adsorbs a hydrophilic substance such as surfactant to the

surface of the porous film, (3) a method that irradiates the porous film with a radiation in a state in which a hydrophilic monomer is held or a method that irradiates the porous film with a radiation and contacts it with a hydrophilic monomer (Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 50[1975]-98568, Sho 59[1984]-160504, Sho 61[1986]-106640, and Sho 62[1987]-163703), etc., are known.

However, In the organic solvent-wetting/water-substituting method (1), once the water in the pores of the film is discharged, since the part is returned to the hydrophobicity and the water permeability is lowered, it is necessary to always fill the part with water or to be re-subjected to a hydrophilic treatment. Also, in the physical adsorption method (2), if the film is used over a long term, since the hydrophilic substance is separated, the method is not necessarily a sufficient hydrophilic method. Furthermore, in the chemical modifying method of the film surface of (3), since the mechanical strength is decreased by the degradation of the film material due to the radiation irradiation required for a sufficient graft polymerization and the porous surface state is extremely changed by the polymer of the monomer, the substance separability is changed, so that the clogging resistance or stain resistance are lost. Furthermore, the separability is lowered by the change of the hole diameter due to a high swelling of the film in water.

(Problems to be solved by the invention)

The purpose of the present invention is to provide a

polyolefin porous film with good durability, to which a hydrophilicity is given without damaging the mechanical properties, chemical resistance, and separability of the polyolefin porous film, and its manufacturing method.

(Means to solve the problems)

These inventors variously reviewed the above-mentioned hydrophilic polyolefin porous film with excellent durability. As a result, it was discovered that the purpose of the present invention was achieved by combining an activating and hydrophilic treatment of only the surface layer part of the polyolefin porous film through a selective plasma treatment with a water-soluble organic solvent wet-treatment or a treatment of a water substitution or hydrophilic treating agent such as surfactant solution.

In other words, the hydrophilic polyolefin porous film of the present invention is characterized by the fact that an activated layer with a wetting index of 54 dyne/cm or more of a plasma treatment is provided as a surface layer part of a polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm ; and a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, water, or surfactant are provided to the surfaces of through holes of said porous film.

Also, (1) the method for manufacturing the hydrophilic polyolefin porous film is characterized by the fact that the surface layer part of the polyolefin porous film with a thickness of 1-25 μm is plasma-treated in the presence of an active gas

under the conditions of (A) a microwave output of 0.1-1 KW, (B) a treatment time of 1-100 sec, and its product (A) x (B) of 2-40; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution. Also, (2) the method for manufacturing the above-mentioned hydrophilic polyolefin porous film is characterized by the fact that the surface layer part of the polyolefin porous film is plasma-treated in the presence of an inert gas under the conditions of (A) a microwave output of 0.5-5 KW, (B) a treatment time of 10-1,000 sec, and its product (A) x (B) of 200-1,000; and the through hole surface of said film treated is wet-treated with an organic solvent or substituted by water after wet-treating with an organic solvent or treated with a surfactant solution.

Next, the present invention is explained in detail.

As the polyolefin porous film being used in the present invention, a crystalline homopolymer or copolymer in which ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, etc., are polymerized is mentioned. Among them, a superhigh-molecular polyethylene mainly composed of ethylene with a weight average molecular weight of 5×10^5 or more, especially 1×10^6 - 15×10^6 is preferable in molding a porous film with high elastic modulus, high strength, and fine through holes at high porosity.

The polyolefin porous film can be manufactured as follows, /3 for instance.

1-10 wt% of the above-mentioned polyolefin is heated and

dissolved in a nonvolatile solvent such as paraffin oil, so that a solution is prepared. Next, the polyolefin solution is extruded in a sheet shape from a die being appropriately selected or extended on a support and cooled to a gelation temperature or lower, preferably a temperature of 15-20°C at a rate of at least 50°C/min in a water bath, air bath, or solvent, so that a gel-state sheet is molded. The thickness of the gel-state sheet is usually molded at about 0.1-5 mm.

Next, the solvent is removed from the gel-state sheet by a method that extracts the solvent by dipping into an easily volatile solvent such as methylene chloride and dries it, a heating method, or a combined method of these methods. The amount of solvent being removed from the gel-state sheet is at least 10 wt% relative to the solvent being included, and the solvent removal treatment in which the polyolefin being included in the gel-state sheet is 10-90 wt%, especially 10-60 wt% is preferable in terms of stretch at a high magnitude.

The gel-state sheet after removing the solvent is heated and biaxially stretched at a prescribed magnitude by an ordinary tenter method, a roll method, a drawing method, or a combination of these methods. The stretch temperature is the melting point of the polyolefin + 10°C or lower, preferably in a range from the crystal dispersion temperature to the melting point. Also, the stretch magnitude is at least twice or more, preferably 5-20 times in a uniaxial direction and 10 times or more, preferably 25-400 times at a face magnitude in terms of acquisition of a

film with a high elasticity, a high strength, and a large porosity of fine through holes.

For the stretched molded product obtained, the remaining solvent is extracted and removed until less than 1 wt% by dipping into an easily volatile solvent, and after evaporating the solvent is evaporated, the molded product is dried.

Such a method for manufacturing the polyolefin porous film is presented in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 60[1985]-242035 and Sho 61[1986]-106640.

It is necessary for the thickness of the polyolefin porous film in the present invention to be in a range of 1-25 μm to make only the surface layer part (surface and back face) hydrophilic in the thickness direction of the film by selectively applying an activation treatment (treating layer/untreating layer/treating layer). If the film thickness is less than 1 μm , the rupture strength of the film is considerably decreased by the activation treatment (also called a primary treatment), so that the film cannot withstand various kinds of water treatment purposes. On the other hand, if the film thickness exceeds 25 μm , although the hydrophilicity of the film surface can be obtained in the primary treatment, the activation treatment is insufficient, and in the water permeation after the hydrophilic treatment of the porous surface of the film by a hydrophilic agent, the wet state cannot be maintained in the use over a long term, and the water permeability is slowly lowered.

Also, the through hole diameter of the polyolefin porous

film is preferably in a range of 0.001-0.5 μm . If the through hole diameter of the polyolefin porous film is extremely large, the advance frequency of the plasma into the through holes is raised in said plasma treatment, so that the entire layer in the through holes is plasma-treated. Thereby, it is difficult to selectively apply the activation treatment to only the surface layer part of the surface and back face at the thickness side of the film. On the other hand, if the through hole diameter is extremely small, the water permeation rate is insufficient at a low operation pressure of about 1 atm, even after the hydrophilic treatment, which is not preferable.

The primary treatment of the plasma treatment of the polyolefin porous film in the present invention is carried out by contacting the above-mentioned polyolefin porous film in the presence of an oxidizing gas such as an active gas in which oxygen or a mixed gas of oxygen and nitrogen, air, argon, helium, etc., is excited or in the presence of an inert gas such as nitrogen, argon, and helium by high-frequency discharge, microwave discharge, etc. Also, the film treated in the presence of the inert gas can be activated by contacting with the air after treating.

As the treatment conditions, the pressure is 10^{-2} - 10^1 torr, and (1) in the presence of the active gas, the product of a microwave output (A) of 0.1-1 KW and a treatment time (B) of 1-100 sec is in a range of (A) \times (B) = 2-40, preferably 4-20. Also, (2) in the presence of the inert gas, the product of a

microwave output (A) of 0.5-5 KW and a treatment time (B) of 10-1,000 sec is in a range of (A) x (B) = 200-1,000, preferably 250-800. If (A) x (B) of the treatment conditions does not meet the above-mentioned range, the wetting index of the film surface does not reach 54 dyne/cm or more, and the hydrophilicity of the film surface is insufficient. On the other hand, if the treatment conditions exceed the above-mentioned range, though the hydrophilicity for only obtaining a water permeability can be realized without obtaining the hydrophilicity of the porous part surface in the next hydrophilic treating agent, the mechanical strength of the film is decreased, and the film is highly swollen in water, so that the substance separability due to the expansion of the hole diameter of the pores is lowered.

The activation of only the surface layer part of the polyolefin porous film by the plasma treatment of the present invention can be confirmed by observing the color generation of the surface layer part of the film by an optical microscope after dyeing the cross section of the film after the plasma treatment with a dye material such as anthraquinone blue SWF. The color is generated by dyeing using the reaction of the amino group and the carboxyl group being generated in the polyolefin porous film by said plasma treatment and the anthraquinone blue SWF. In said plasma treatment, if the product (A) x (B) of the output (A) and the treatment time (B) does not meet the range of the present invention, the color generation due said dyeing cannot be recognized or insufficient in the surface layer part of the cross

section of said polyolefin porous film. On the other hand, if the output (A) x the treatment time (B) exceeds the range of the present invention, the color generation due to said dyeing is recognized in the entire layer of the cross section of said polyolefin porous film.

Next, in the polyolefin porous film after the plasma treatment, its porous part surface is subjected to a hydrophilic treatment (also called a secondary treatment) of the through hole surface of the film by (a) a treatment method using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, (b) an organic solvent wetting/water substitution method, or (c) a surfactant adsorption method.

As the above-mentioned treatment method using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution (a) and the organic solvent wetting/water substitution method (b), a method that impregnates the pores in the film with a water-soluble organic solvent or impregnates the pores with an organic solvent and substitutes the organic solvent by water is mentioned. As the organic solvent, alcohols, ketones, esters, ethers, organic acids, amide group solvents, etc., are mentioned. These organic solvents may be used alone or as a mixture of two kinds or more or as an aqueous solution. Among the above-mentioned organic solvents, alcohols such as methyl alcohol, ethyl alcohol, ethylene glycol, and glycerin having good compatibility with water are preferable, and in particular, an aqueous solution containing 50 wt% or more ethyl alcohol is preferable.

As the surfactant adsorption method (c), the film is dipped into a surfactant solution or a mixed solution, or these solutions are sprayed on the film. As the surfactant, anionic surfactants such as carboxylate, sulfonate, sulfuric ester, phosphoric ester, and phosphonate, cationic surfactants such as amine salt, quaternary ammonium salt, phosphonium salt, and sulfonium salt, amphoteric surfactants containing anions and cations such as N,N-dimethyl-N-alkyl-N-carboxymethyl ammonium betaine, and N,N-dialkyl aminoalkylene carboxylate, nonionic surfactants such as fatty monoglycerin ester, fatty polyglycol ester, fatty sorbitan ester, fatty sucrose ester, fatty alkanol amide, and polyethylene glycol condensate can be mentioned. Also, these surfactants may be used in combination of two kinds or more. The concentration of the surfactants is preferably 0.1 wt% or more, more preferably 1 wt% or more and is dissolved or mixed in water or alcohols. At that time, a deliquescent inorganic salt may also be combined.

In the above-mentioned treatment (a) using a hydrophilic organic solvent or its aqueous solution, organic solvent wetting/water substitution method (b), or surfactant adsorption method (c), the water permeability can be rendered by making the through hole surface of the film hydrophilic in addition to the hydrophilicity of the surface layer part of the polyolefin porous film by the above-mentioned plasma treatment.

Next, the present invention is explained in detail by application examples. Also, testing methods in the application

examples are as follows.

(1) Tensile rupture strength: ASTM D 882

(2) Wetting index: JIS K 6768

(3) Pure water permeation rate before a hydrophilic treatment:

The film was assembled into a flat film module, subjected to a hydrophilic treatment by permeating a mixed solution of distilled water/ethanol (a volume ratio of 50/50) into it, and sufficiently washed with distilled water. Then, when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(4) Pure water permeation rate after the hydrophilic treatment (primary or secondary treatment): The hydrophilic-treated (primary or secondary treatment) film was assembled into the flat film module and sufficiently washed with distilled water, and when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(5) Pure water permeation rate after contacting with the air: The film after the hydrophilic treatment (primary or secondary treatment) was dipped into water, contacted with the air for 1 h by an air pump, and sufficiently washed with distilled water, and when a water pressure of 380 mmHg was applied to it, the amount of filtrate permeated was measured.

(6) Fractionated molecular weight: Using the module described in the above-mentioned (3), (4), and (5), when an aqueous solution of 0.05 wt% Pullulan (made by Showa Denko K.K., saccharides with a molecular weight of 100,000, 186,000, and 380,000) was

circulated at a differential pressure of 380 mmHg, the concentration of the Pullulan being included in the filtrate was attained from the measurement of the differential refractive index and calculated by the following equation.

Inhibition rate of saccharides = {1 - (Pullulan concentration in the filtrate/Pullulan concentration in the raw solution)} x 100

The molecular weight showing the inhibition rate of 90% was attained from a molecular fractionation curve.

(7) Dyeing of plasma-treated part: The plasma-treated polyolefin porous film was dipped into an aqueous solution containing 0.2 wt% anthraquinone blue SWF and 0.2 wt% acetic acid, boiled for 5 min, and washed with water containing a surfactant. For the polyolefin porous film obtained, it was observed by a microscope (x 1,500 times) that the activated part (hydrophilic part) was deeply dyed.

Referential Example 1

An antioxidant of 2,6-di-t-butyl-p-cresol ("BHT": trade name, made by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) at 0.125 part by weight and tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]methane ("Irganox 1010": trade name, made by Chiba Gaigisha) at 0.25 part by weight was added to a mixed solution of 40 wt% polyethylene with a weight average molecular weight (M_w (bar)) of 2×10^6 and 96.0 wt% flow paraffin (64 cst/40°C. at 100 parts by weight and mixed. The mixed solution was filled into an autoclave with a stirrer and stirred at 200°C for 90 min,

so that a uniform solution was obtained.

The solution was filled into a heated mold and rapidly cooled to 15°C, so that a gel-state sheet with a thickness of 4 mm was molded.

The gel-state sheet was dipped for 60 min into 250 ml methylene chloride and attached to a smooth plate, and in this state, the sheet was dried by evaporating the methylene chloride, so that an original sheet with a flow paraffin content of 85.0 wt% was prepared.

The original sheet obtained was cut into 9 x 9 cm, set to a biaxial stretcher, and simultaneously biaxially stretched at a temperature of 115°C, a stretch rate of 30 cm/min, and 10 x 10 times. The stretched film obtained was washed with methylene chloride, and after extracting and removing the residual flow paraffin, the film was dried and thermally set at 120°C, so that a superhigh-molecular polyethylene porous film with a thickness of 4 μm was obtained.

The characteristics of the polyethylene porous film obtained were shown in Table I.

Referential Examples 2-5

Similarly to Referential Example 1 except for setting the manufacture conditions as shown in Table I in Referential Example 1, superhigh-molecular polyethylene porous films were respectively obtained.

The characteristics of the polyethylene porous films obtained were shown in Table I.

Table I

参考例 番号	製造条件					特性						
	アルミニウム シート の厚さ (mm)	原反中の流動 バッファイン含 有量 (重量%)	延伸 倍率 (倍)	延伸 温度 (°C)	厚 度 (μm)	引張破断 强度 1.5mm幅 (kg)	孔径 平均 (μm)	粘着 強度 (dyne/ cm)	透水 速度 12.5mm atm	透水 速度 15mm atm	透水 速度 15mm atm	空気密着後 分子量 18 (°C)
1	4	85.0	10×10	115	4	1.68	0.02	3.3	0	864	24	85
2	1	85.0	10×10	115	0.7	0.25	0.02	3.4	0	3250	27	—
3	6	85.0	5×5	115	28	5.2	0.02	3.4	0	380	25	—
4	6	85.0	7×7	115	1.2	5.1	0.02	3.4	0	780	25	—
5	10	85.0	7×7	122	1.6	5.4	0.02	3.5	0	430	26	—

1. Referential Example No.
2. Manufacture conditions
3. Characteristics
4. Thickness of gel-state sheet (mm)
5. Flow paraffin content of original plate (wt%)
6. Stretch magnitude, vertical x horizontal (times)
7. Stretch temperature (°C)
8. Film thickness (μm)
9. Tensile rupture strength, 15 mm in width (kg)
10. Average hole diameter (μm)
11. Wetting index (dyne/cm)
12. Water permeation rate (l/m²h·atm)
13. After secondary treatment
14. After air contact
15. Water permeation rate (l/m²h·atm)
16. Fractionated molecular weight (10⁴)
17. Water permeation rate (l/m²h·atm)
18. Fractionated molecular weight (x 10⁴)

Application Example 1

/7

The polyethylene porous film of Referential Example 1 was washed with hexane, dried, and treated at a pressure of 1 torr and an output of 0.3 KW for 30 sec in an air atmosphere by a microwave plasma treatment apparatus (made by Toshiba

Corporation, TMZ-2032 type). The tensile rupture strength, the wetting index, the water permeation rate, and the fractionated molecular weight of the film were shown in Table II. Also, in dyeing of the cross section of the treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen in the surface layer part of the film cross section.

Next, the film was dipped into an aqueous solution of 50 wt% ethyl alcohol and washed with water. The water permeation rate and the fractionated molecular weight of the film were also described in Table II.

Furthermore, after contacting the film with the air in water, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were also described in Table II.

Application Examples 2-4 and Comparative Examples 1-4

Similarly to Application Example 1 except for adopting the conditions shown in Table II for the microwave plasma treatment in Application Example 1, a treatment was carried out. In dyeing of the cross sections of each treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen in the surface layer parts of the film cross sections in Application Examples 2-4, however in Comparative Example 1 and 3, the color generation of the surface layer parts was insufficient. In Comparative Examples 2 and 4, the color generation was seen in the entire layers of the film cross sections.

The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 5

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into an aqueous solution of 1 wt% scda alkyl naphthalenesulfonate of an anionic surfactant (Pellex NB Paste, made by Kao Soap K.K.) for 10 sec and drying it with the air in Application Example 1, a treatment was carried out. The characteristics of the film obtained were also described in Table II.

Comparative Example 5

The polyethylene porous film of Referential Example 2 was subjected to a microwave plasma treatment similarly to Application Example 1, so that a hydrophilic polyolefin porous film was obtained. However, the film was broken at a water pressure of 380 mmH₂O.

Comparative Example 6

The polyethylene porous film of Referential Example 3 was treated similarly to Application Example 2. The characteristics of the film obtained were also described in Table II.

Application Examples 6 and 7

Similarly to Application Example 1 except for using the polyethylene porous films of Referential Example 4 (for Application Example 6) and Referential Example 5 (for Application Example 7) and applying the microwave plasma treatment under the conditions shown in Table II, a treatment was carried out. In dyeing of the cross sections of each treated film with an aqueous solution of anthraquinone blue SWF, a color generation was seen

in the surface layer parts of the film cross sections.

The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 8

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into an aqueous solution of 50 wt% ethyl alcohol and not washing it with water in Application Example 1, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were attained. The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Application Example 9

Similarly to Application Example 1 except for dipping the film after the microwave plasma treatment into a pure ethyl alcohol and not washing it with water in Application Example 1, the water permeation rate and the fractionated molecular weight were attained. The characteristics of the films obtained were also described in Table II.

Table II

/ 8

例	物理条件		操作条件		水理条件		物理条件		操作条件		水理条件	
	(A) 出力 W (torr)	(B) マイクロ波時間 s	(A) × (B)	照射量 Mr (hr)	(A) × (B) 引張張力 kg/cm ²	透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	(A) × (B) 透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	(A) × (B) 透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	(A) × (B) 透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	(A) × (B) 透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	(A) × (B) 透水速度 cm ² /hr (cm ² /hr) (×10 ⁴)	
18.	0.5	3.0	2.0	7	0.54	1.62	0.54	0.43	0.3	0.25	0.21	
	0.5	6.0	2.0	7	0.54	1.3	0.42	0.42	0.4	0.25	0.21	
	1.0	2.0	2.0	7	0.54	2.70	0.54	0.43	0.3	0.23	0.19	
	1.0	4.0	2.0	7	0.54	5.40	1.40	0.54	0.4	0.25	0.20	
	0.5	5.0	2.0	7	0.54	9.00	1.62	0.54	0.43	0.24	0.19	
	0.5	4.00	2.0	7	0.54	2.70	0.54	0.42	0.3	0.23	0.19	
	1.0	5.00	2.0	7	0.54	9.00	4.35	0.54	0.43	0.25	0.20	
	1.0	3.0	2.0	7	0.54	9	1.62	0.54	0.43	0.24	0.19	
	0.5	5.0	2.0	7	0.54	9	1.62	0.54	0.43	0.24	0.19	
19.	0.5	5	2.0	7	0.54	1.54	0.54	0.43	0.3	0.25	0.21	
	0.5	10	2.0	7	0.54	9.0	1.62	0.54	0.43	0.25	0.21	
	1	4.80	2.0	7	0.54	1.64	1.52	0	0.25	0.20	0.19	
	1	0.80	2.0	7	0.54	1.50	1.17	0.40	0.3	0.25	0.21	
	1	0.5	2.0	7	0.54	0.5	0.56	0.4	0.3	0.20	0.19	
	0.5	5.0	2.0	7	0.54	9.0	4.26	0.4	0.3	0.25	0.21	
	0.5	1.0	2.0	7	0.54	9.0	4.26	0.4	0.3	0.25	0.21	

A-22.

KEY TO TABLE II.

1. Example
2. Treatment conditions
3. Characteristics
4. Pressure (torr)
5. (A) Microwave output (KW)
6. (B) Irradiation time (sec)
7. Atmosphere
8. Tensile rupture strength (kg/15 mm in width)
9. Wetting index (dyne/cm)
10. Water permeation rate (l/m²h·atm)
11. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
12. After secondary treatment
13. After air contact
14. Water permeation rate (l/m²h·atm)
15. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
16. Water permeation rate (l/m²h·atm)
17. Fractionated molecular weight (x 10⁴)
18. Application Example 1
19. Comparative Example 1
20. Air
21. Nitrogen
22. Film breakage

The polyolefin porous film of the present invention exhibits a hydrophilicity with a wetting index of 54 dyne/cm or more by the primary treatment for selectively activating only the surface layer part of the surface and the back face of the film by a plasma treatment. Furthermore, the film exhibits an excellent water permeability by the secondary treatment for making the porous surface of the film hydrophilic with a water-soluble organic solvent or surfactant. As for the water permeability of the film, with the selective hydrophilicity of the surface layer part of the film, since the moisture substituted and held in the porous part of the film or the surfactant attached is not easily separated or peeled off by the contact with the air, the film has a water permeability with excellent durability.

Also, the selective hydrophilicity of the surface layer part of the film does not decrease the mechanical strength of the film, and since the film is highly swollen in water, the diameter of the through holes is expanded, so that the substance separability is not lowered.

Thus, since the polyolefin porous film of the present invention is excellent in strength, hydrophilicity and its durability, and separability, it is useful for various kinds of water treatment fields.